

WO 96/21702

AN 1996:560242 CAPLUS
 DN 125:198763
 ED Entered STN: 20 Sep 1996
 TI UV-hardenable ink for indirect-relief printing and nonrelief printing
 IN Seng, Hans-Peter
 PA Druckfarbenfabrik Gebr. Schmidt GmbH, Germany
 SO Ger. Offen., 7 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC ICM C09D011-10
 ICS D06P001-52; B41M001-00
 ICA C08G059-68
 CC 42-12 (Coatings, Inks, and Related Products)
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 19500968	A1	19960718	DE 1995-19500968	19950114
WO 9621702	A1	19960718	WO 1995-DE1872	19951227
W: US				
RW: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE				
EP 802954	A1	19971029	EP 1995-942052	19951227
R: AT, BE, CH, DE, FR, GB, LI, NL				
PRAI DE 1995-19500968	A	19950114		
WO 1995-DE1872	W	19951227		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
DE 19500968	ICM	C09D011-10
	ICS	D06P001-52; B41M001-00
	ICA	C08G059-68
	IPCI	C09D0011-10 [ICM,6]; D06P0001-52 [ICS,6]; B41M0001-00 [ICS,6]; C08G0059-68 [ICA,6]
	IPCR	B41M0007-00 [I,A]; B41M0007-00 [I,C]; C08G0059-00 [I,C]; C08G0059-24 [I,A]; C08G0059-68 [I,A]; C09D0011-10 [I,A]; C09D0011-10 [I,C]
	ECLA	B41M007/00R; C08G059/24; C08G059/68F; C09D011/10B
WO 9621702	IPCI	C09D0011-10 [ICM,6]; B41M0001-00 [ICS,6]
	IPCR	B41M0007-00 [I,A]; B41M0007-00 [I,C]; C08G0059-00 [I,C]; C08G0059-24 [I,A]; C08G0059-68 [I,A]; C09D0011-10 [I,A]; C09D0011-10 [I,C]
EP 802954	IPCI	C09D0011-10 [ICM,6]; B41M0001-00 [ICS,6]
	IPCR	B41M0007-00 [I,A]; B41M0007-00 [I,C]; C08G0059-00 [I,C]; C08G0059-24 [I,A]; C08G0059-68 [I,A]; C09D0011-10 [I,A]; C09D0011-10 [I,C]

AB Low-viscosity inks for the title processes contain components that cationically crosslink/polymerize in the presence of UV light. Preferably the inks contain (a) 10-80% (based on total) ≥ 1 cationically crosslinkable epoxy resin, (b) 0.5-30% (based on total) photoinitiator for cationic crosslinking/polymerizing, (c) 0-65% [based on (b)] stabilizer for (b) that acts as a solubilizer for (b), (d) 0-50% (based on total) pigment and(or) dye, (e) $\leq 5\%$ photoinitiator for radical crosslinking/polymerizing, (f) $\leq 30\%$ (based on total) diluent, (g) $\leq 5\%$ (based on total) wax, (h) $\leq 2\%$ (based on total) flow-control agent, (i) wetting agent, and (j) $\leq 5\%$ (based on total) additives.

ST UV cationically crosslinkable printing ink; epoxy UV crosslinkable printing ink

IT Epoxy resins, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (cationically crosslinkable; UV and cationically hardenable ink for indirect-relief printing and nonrelief printing)

IT Sulfonium compounds
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

ink
 limonene
 dioxide
 triphenylsulfonium
 p. 9

(arene, photoinitiators; UV and cationically hardenable ink for indirect-relief printing and nonrelief printing)

IT Onium compounds

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(iodonium, aryl, photoinitiators; UV and cationically hardenable ink for indirect-relief printing and nonrelief printing)

IT Inks

(printing, UV-curable, UV and cationically hardenable ink for indirect-relief printing and nonrelief printing)

IT 96-08-2, Limonene dioxide 106-86-5, 1-Vinyl-3,4-epoxycyclohexane

1195-92-2, Limonene epoxide 4292-90-4 5493-45-8, Diglycidyl hexahydrophthalate 25085-98-7, Cyracure UVR 6110 68924-34-5

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(UV and cationically hardenable ink for indirect-relief printing and nonrelief printing)

IT 57835-99-1, Triphenylsulfonium hexafluorophosphate 57840-38-7,

Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate 82184-29-0, UV 9310C

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(photoinitiator; UV and cationically hardenable ink for indirect-relief printing and nonrelief printing)

DERWENT-ACC-NO: 1996-342261

DERWENT-WEEK: 199748

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Printing with UVcured ink, esp. on plastic substrates-
by using the indirect letterpress or relief printing
process with a cationically polymerising ink contg. epoxy
resin binder and photoinitiator

INVENTOR: SENG, H

PATENT-ASSIGNEE: GEBR SCHMIDT DRUCKFARBENFAB [SCHMN]

PRIORITY-DATA: 1995DE-1000968 (January 14, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>WO 9621702 A1</u>	July 18, 1996	G	029	C09D 011/10
EP 802954 A1	October 29, 1997	G	000	C09D 011/10
DE 19500968 A1	July B, 1996	N/A	000	C09D 011/10

DESIGNATED-STATES: US AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE AT BE CH
DE FR GB LI NL

CITED-DOCUMENTS: 01Jnl.Ref; DE 2731396 ; EP 11918 ; EP 614953 ; JP 63051472

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO 9621702A1	N/A	1995W0DE01872	December 27, 1995
EP 802954A1	N/A	1995EP0942052	December 27, 1995
EP 802954A1	N/A	1995W0DE01872	December 27, 1995
EP 802954A1	Based on	WO 9621702	N/A
DE 19500968A1	N/A	1995DE1000968	January 14, 1995

INT-CL (IPC): B41M001/00, C09D011/10 , D06P001/52

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 9621702A

BASIC-ABSTRACT:

A method of printing with a UVhardened printing ink in a print machine using the indirect letterpress process or relief printing process is claimed, in which the ink used is a cationically polymerising ink (I).

Also claimed is (i) ink for this application, esp. for printing the surface of plastic mouldings with a definite shape, contg. (a) 1080 wt.% epoxy resin binder(s), (b) 0.5-30 (pref. 2-15) wt.% photoinitiator(s), (c) 0.65 wt.% (w.r.t. b) stabilisers/solubilisers for (b) and (d) 0.50 wt.% pigments and/or dyes; (ii) a process for the prodn. of ink (I) by mixing the components, including a stage in which the amt. of component (c) is reduced by vacuum distn.

USE - Ink (I) is used in a printing process as above(claimed).

ADVANTAGE - Provides printing ink for the above processes with improved handling properties and low viscosity, low solvent content and low odour, low tackiness and improved temp. stability. This ink gives print with high adhesion, scratch resistance and gloss.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 11/10, B41M 1/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/21702
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Juli 1996 (18.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01872 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. December 1995 (27.12.95) (30) Prioritätsdaten: 195 00 968.1 14. Januar 1995 (14.01.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DRUCK-FARBENFABRIK GEBR. SCHMIDT GMBH [DE/DE]; Gaugrafenstrasse 4-8, D-60489 Frankfurt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SENG, Hans-Peter [DE/DE]; Spitzenbergweg 1, D-73079 Süssen (DE). (74) Anwalt: PFEIFER, Hans-Peter; Nowackanlage 15, D-76137 Karlsruhe (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD OF PRINTING, PRINTING INK AND A METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: DRUCKVERFAHREN, DRUCKFARBE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention concerns a method of printing on material with UV-hardened printing ink in a printing machine using the indirect letterpress or relief printing process. To that end, it is proposed that a cationically polymerising printing ink should be used. The invention also concerns: an UV-hardened printing ink which can be used advantageously in particular in the proposed process, its particular characteristics being low solvent content, low viscosity and low tackiness; and a method of producing the printing ink by vacuum distillation.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zum Bedrucken von Bedruckstoffen mit einer UV-härtenden Druckfarbe in einer Druckmaschine, die nach dem Druckverfahren des indirekten Hochdrucks oder des Buchdrucks drucken. Es wird vorgeschlagen, daß hierzu eine kationisch polymerisierende Druckfarbe verwendet wird. Die Erfindung bezieht sich ferner auf eine UV-härtende, kationisch polymerisierende Druckfarbe, die insbesondere für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft ist. Sie weist die Besonderheiten eines geringen Lösemittelgehalts, einer geringen Viskosität und einer geringen Zügigkeit auf. Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung der Druckfarbe unter Anwendung der Vakuumdestillation.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Druckverfahren, Druckfarbe und Verfahren zu deren
Herstellung sowie deren Verwendung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von Bedruckstoffen mit einer UV-härtenden Druckfarbe in einer Druckmaschine, die nach dem Druckverfahren des indirekten Hochdrucks oder im Buchdruckverfahren druckt. Sie bezieht sich ferner auf eine Druckfarbe, die insbesondere für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Verfahren geeignet ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Druckfarbe.

Die Erfindung bezieht sich auf solche Druckverfahren, die allgemein entweder als indirekter Hochdruck oder als Buchdruck bezeichnet werden. Eine andere, gebräuchliche Bezeichnung für den indirekten Hochdruck ist der "Trockenoffset-Druck". Die Besonderheit des indirekten Hochdrucks besteht darin, daß in dem Druckwerk die Druckfarbe von einer Hochdruckform, beispielsweise einem Photopolymerklischee, auf ein Gummituch übertragen wird, das dann direkt den Bedruckstoff bedruckt. Dabei können auch mehrere Farben nacheinander auf das Gummituch aufgebracht und von diesem in einer Abwicklung auf den Bedruckstoff übertragen werden. Ein gängiges Anwendungsgebiet dieses

Druckverfahrens ist das Bedrucken von Formkörpern mit einer bestimmten, räumlich ausgebildeten Gestalt. Derartige Formkörper sind beispielsweise typische Verpackungsmaterialien für die Lebensmittelindustrie, wie Joghurtbecher oder Becher und Deckel für andere Lebensmittel. Ein anderes, weitverbreitetes Anwendungsgebiet ist das Bedrucken von Tuben.

Der Buchdruck ist ein Verfahren, das für das Drucken von Büchern und das Bedrucken von Etiketten gebräuchlich ist. Vom Flexodruck unterscheidet sich der Buchdruck durch den Farbtransport im Farbwerk. Beim Buchdruck werden sowohl Heberwalzen als auch Verreiberwalzen eingesetzt, wogegen im Flexodruck mit Kurzfarbwerken gearbeitet wird.

Die Bedruckstoffe weisen eine polymerisierte Kunststoffoberfläche auf, beispielsweise aus Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol sowie aus den zum Lackieren von Aluminiumverpackungen verwendeten Kunststoff-Lacken, insbesondere Epoxylacken, oder eine Oberfläche aus Papier oder Karton. Bei den eingangs genannten Druckverfahren wurden bisher, abgesehen von den früher gebräuchlichen lösemittelhaltigen Farben, radikalisch polymerisierende Acrylatfarben verwendet. Die Härtung erfolgt durch UV-Bestrahlung, weshalb die Druckfarbe einen UV-sensitiven Photoinitiator für die radikalische Polymerisation enthält. Der Vorteil der UV-härtenden Acrylatfarben besteht darin, daß mit diesen eine hohe Druckgeschwindigkeit von über 500 Formkörpern pro Minute erreichbar ist.

Die nach dem Stand der Technik verwendeten Acrylatfarben sind in mehrerer Hinsicht nachteilig. Zum einen haben sie eine sehr hohe Viskosität, weshalb die pastösen Farben schwierig zu handhaben sind. Für die Verarbeitung sind deshalb sehr aufwendige Farbwerke in den Druckmaschinen

erforderlich. Die verarbeitete Farbe ist ferner nicht hinreichend kratzfest und auch der Glanz und die Haftung des Drucks sind insbesondere bei dem Bedrucken von Formkörpern unzureichend. Ein weiterer Nachteil ist der starke Restgeruch der Acrylatfarben, der sich erst nach längerer Zeit verflüchtigt.

Die bisher eingesetzten Druckfarben können ungesättigte Acrylate, insbesondere Acrylatmonomere, beinhalten, die als gesundheitlich bedenklich angesehen werden. Die ebenfalls enthaltenen Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation entwickeln bei der Polymerisation niedermolekulare Stoffe, beispielsweise Aldehyde, die zu einer starken Geruchsbelästigung führen. Der Restgeruch ist insbesondere bei Lebensmittelverpackungen unerwünscht.

Der Erfindung liegt unter Berücksichtigung dieses Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, ein Druckverfahren und eine Druckfarbe zu schaffen, mit denen Bedruckstoffe in einer Druckmaschine für den indirekten Hochdruck oder den Buchdruck bedruckt werden können, wobei die Handhabung der Druckfarbe erleichtert wird, der Restgeruch der verarbeiteten Druckfarbe vermindert ist und der Druck einen verbesserten Glanz, eine verbesserte Kratzfestigkeit und eine verbesserte Haftung aufweist. Ferner richtet sie sich auf ein Verfahren zur Herstellung der Druckfarbe.

Die erfindungsgemäße Lösung bei einem eingangs genannten Verfahren besteht darin, daß der Bedruckstoff mit einer kationisch polymerisierenden Druckfarbe bedruckt wird.

Kationisch polymerisierende Druckfarben sind aus dem UV-Flexodruck bekannt. Dieses dem direkten Hochdruck zuzurechnende Druckverfahren wird insbesondere für das Bedrucken von Folien eingesetzt. Es sind damit hohe Druck-

geschwindigkeiten erreichbar. Die kationisch polymerisierende Druckfarben bestehen aus einem Bindemittelsystem auf Basis von Epoxidharzen mit zugehörigen Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation. Die im Flexodruck eingesetzten Druckfarben sind dünnflüssig und haben Viskositäten im Bereich von 0,01 bis maximal 2 Pa·s.

Überraschenderweise hat sich im Rahmen der Erfindung herausgestellt, daß die aus dem UV-Flexodruck bekannten, kationisch polymerisierenden Druckfarben für die Verwendung im indirekten Hochdruck und im Buchdruck geeignet sind. Dies ist für den Fachmann vor allem wegen der großen Verschiedenheit in der Viskosität überraschend, weil nicht erwartet werden konnte, daß sich Druckfarben mit so stark abweichenden Handhabungseigenschaften für den indirekten Hochdruck eignen.

Die Verwendung einer dünnflüssigen, kationisch polymerisierenden Druckfarbe anstelle der bisher gebräuchlichen, pastösen, radikalisch polymerisierenden Acrylatfarben hat den Vorteil, daß der Einsatz von Kurzfarbwerken für die Zuführung der flüssigen Druckfarbe zu der Druckform möglich wird. Kurzfarbwerke sind Farbwerke, die seit Ende der achtziger Jahre stark Eingang in die Zeitungsdrucktechnik gefunden haben. Auch im Flexodruck sind sie gebräuchlich.

Kernstück eines Kurzfarbwerks ist eine spezielle Rasterwalze (Aniloxwalze), mit deren Hilfe sich Druckfarben so vorteilhaft dosiert zur Druckform transportieren lassen, daß auf die sonst erforderlichen Übertragungs- und Verreiberwalzen-Systeme und die Farbdosier- und -regulierungsvorrichtungen verzichtet werden kann, oder die Zahl dieser Elemente deutlich reduziert wird. Ein Kurzfarbwerk ist also ein Teil eines Gesamt-Druckwerks einer Druckma-

schine, welcher der Dosierung der flüssig zugeführten Farbe mittels einer Rasterwalze und einer Vorrichtung zum Abstreifen des von den Rasternäpfchen nicht aufgenommenen Mengenanteils dient und der den so für den Druck zugemessenen Mengenanteil in dünner Schicht auf kürzest möglichem Wege zur Druckform weitertransportiert.

Beim Hochdruck kann aufgrund der starr-harten Druckform eine weich-elastische Farbauftragswalze mit gleichem Durchmesser wie dem des Plattenzylinders zwischen der Rasterwalze und dem Druckzylinder vorgesehen sein. Alternativ können zwei solche Walzen mit abweichendem, im allgemeinen kleinerem Durchmesser zwischengeschaltet sein. Auftragswalze und/oder Plattenzylinder können bei Bedarf mit je einer kleineren Farbwalze zur weiteren Egalisierung der aufzutragenden, dünnen Druckfarbschicht versehen sein.

Durch die Verwendung eines Kurzfarbwerks wird beim indirekten Hochdruck im Vergleich zu den dort bisher gebräuchlichen Farbwerken eine erhebliche Kostenersparnis erzielt. Das Farbwerk kann aber auch eines der konventionell im indirekten Hochdruck verwendeten, aufwendigen Farbwerke sein, so daß das erfindungsgemäße Verfahren auch auf bestehenden, konventionellen Druckmaschinen angewendet werden kann.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung kationisch polymerisierender Druckfarben auf Basis von Epoxyharzen ergibt sich durch die verbesserte Temperaturstabilität der entsprechenden Photoinitiatoren und der weiteren Farbbestandteile. Damit sind anwendungstechnische Vorteile verbunden, beispielsweise dadurch, daß eine verminderte Erhärtung in dem Farbkasten des Farbwerks auftritt. Radikalisch polymerisierende Acrylate haben demgegenüber eine

erhöhte Temperaturempfindlichkeit, so daß eine Kühlung der Farbwerke erforderlich ist, um die erforderliche Verarbeitungstemperatur einzuhalten.

Die Zusammensetzung der in den erfindungsgemäßen Verfahren anwendbaren UV-härtenden, kationisch polymerisierenden Druckfarbe zum Bedrucken von Bedruckstoffen, insbesondere Formkörpern mit einer bestimmten, räumlich ausgebildeten Gestalt, deren zu bedruckende Oberfläche aus einem polymerisierten Kunststoff oder aus Papier oder Karton besteht, mittels einer Druckmaschine, die nach dem Druckverfahren des indirekten Hochdrucks oder des Buchdrucks druckt, kann prinzipiell der Zusammensetzung der aus dem Flexodruck bekannten Druckfarben entsprechen. Im Rahmen der Erfindung hat sich jedoch herausgestellt, daß Formulierungen von Druckfarben, die sich in der Zusammensetzung oder hinsichtlich bestimmter Eigenschaften von den vorbekannten Druckfarben unterscheiden, in besonderem Maße für die erfindungsgemäße Anwendung geeignet sind. Die Erfindung richtet sich daher auch auf eine UV-härtende, kationisch polymerisierende Druckfarbe, die folgende Komponenten enthält:

- a) 10 bis 80 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, eines oder mehrerer Epoxidharze als kationisch härtbares Bindemittel,
- b) 0,5 bis 30 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, bevorzugt 2 bis 15 %, eines oder mehrerer Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation,
- c) 0 bis 65 %, bezogen auf die Menge der Komponente b), Stabilisatoren, welche die Gebrauchsfähigkeit der Komponente b) verbessern, indem sie als Lösungsvermittler wirken,
- d) 0 bis 50 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, Pigmente und/oder Farbstoffe.

Von den vorbekannten, insbesondere im Flexodruck gebräuchlichen Druckfarben unterscheidet sich die erfindungsgemäße Druckfarbe durch das Merkmal c). Unter Stabilisatoren sind vor allem die Lösemittelanteile zu verstehen, die in sämtlichen, kommerziell erhältlichen Photoinitiatorprodukten für die kationische Polymerisation in einem Anteil von 50 % oder mehr enthalten sind. Lösemittel haben Molekulargewichte im Bereich von ca. 100 bis etwa 150. Zu den gebräuchlichen Lösemittelbestandteilen rechnen insbesondere Propylencarbonat, 1,3-hexandiol-2-Ethyl, Dihydrofuran und Gamma-Butyrolacton. Nach dem Stand der Technik weist eine Druckfarbenformulierung somit einen auf die Photoinitiatoraktivsubstanz bezogenen hohen Lösemittelanteil von 100 % oder mehr auf, weil die erforderlichen Photoinitiatoren nur mit hohen Lösemittelanteilen auf dem Markt erhältlich sind. Die Lösemittelanteile werden als gesundheitlich bedenklich angesehen, da sie migrierfähige Substanzen sind. Es ist demzufolge vorteilhaft, den Lösemittelanteil zu reduzieren. Neben dem gesundheitlichen Gesichtspunkt sprechen auch technische und Umweltaspekte für eine Reduzierung des Lösemittelgehalts.

Im Rahmen der Erfindung hat sich herausgestellt, daß zur Reduzierung der Lösemittelbestandteile besondere Schwierigkeiten überwunden werden müssen. Ein Verfahren, mit dem der Lösemittelanteil in der Photoinitiatorlösung oder in der Druckfarbe reduzierbar ist, ist im Stand der Technik nicht bekannt. Es wurde gefunden, daß die Lösemittelbestandteile durch Vakuumdestillation entfernt werden können. Dieses Verfahren sowie die dabei zur Verhinderung der spontanen Eigenpolymerisation und des damit verbundenen Unwirksamwerdens des Photoinitiators getroffenen Maß-

nahmen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung und werden weiter unten beschrieben.

Die Komponente a) der erfindungsgemäßen Druckfarbe enthält vorteilhafterweise mindestens ein cycloaliphatisches Epoxid. Beispiele cycloaliphatischer Epoxide sind Copolymere von Epoxiden und Hydroxyl-Komponenten wie Glykole, Polyole oder Vinylether, insbesondere eines der folgenden: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexan carboxylat, Bis (3,4-epoxycyclohexylmethyl) adipat, Limonen monoepoxid, Limonen diepoxid, Diglycidyl Ester der Hexahydrophthalsäure, 1-vinyl 3,4-epoxycyclohexan, epoxidierter dicyclopentenyl Alkohol, eine Mischung aliphatischer Glycidylether oder ein Produkt auf Basis cycloaliphatischer Epoxide.

Bevorzugt ist eine Mischung aus einem cycloaliphatischen Diepoxid und einem Epoxy-Cycloadipat, wobei das Verhältnis vorteilhafterweise zwischen 1:10 und 10:1, bevorzugt zwischen 1:3 und 3:1, beträgt.

Die kationisch härtbare Bindemittelkomponente kann in einer vorteilhaften Ausbildung ein oder mehrere noncycloaliphatische Epoxide enthalten, beispielsweise Di- oder Triglycidyl ether von alkoxyliertem Bisphenol A, von 1,6-hexandiol, von glycerol, von neopentylglykol oder von trimethylolpropan, Diglycidyl ether von Bisphenol A, Alpha-olefin Epoxid, Novolac Epoxid, epoxidiertes Leinöl oder Sojaöl, epoxidiertes Polybutadien.

Als Komponente b) kommen alle Photoinitiatoren in Betracht, die für die Initiierung der kationischen Polymerisation geeignet sind. Hierzu rechnen alle Substanzen, die bei UV-Strahlung Lewissäuren oder Brönstedsäuren freisetzen. Eine bevorzugte Form erfindungsgemäß verwend-

barer Photoinitiatoren sind Arylsulfoniumsalze, insbesondere ein Triarylsulfoniumsalz wie Triarylsulfoniumphosphat, Triarylsulfoniumantimonat oder Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, oder ein Diarylsulfoniumsalz. Vorteilhaft sind ferner Aryl-Jodoniumsalze, insbesondere Diaryliodoniumhexafluoro-Antimonat, bevorzugt Bisdodecylphenyliodoniumhexafluoro-Antimonat. Besonders bevorzugt ist eine Mischung aus Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat und Triphenylsulfonium-hexafluoroantimonat, wobei das Verhältnis vorteilhafterweise im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt.

Die erfindungsgemäße Druckfarbe kann zusätzlich zu den Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation in einem geringen Umfang Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation, gegebenenfalls in Verbindung mit radikalisch polymerisierenden Acrylatmonomeren oder Acrylatprepolymeren, enthalten. Ein geringer Zusatz von bis zu 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, an Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation verbessert das Starten der Polymerisation.

Ferner kann die erfindungsgemäße Druckfarbe übliche Bestandteile wie Verdünnungsmittel, Wachse, Verlaufsmittel, Netzmittel oder Additive aus der Gruppe der Slipadditive, Entschäumer, Entlüfter oder Dispergiermittel enthalten. Verdünnungsmittel sind Substanzen, die im Gegensatz zu dem bisher unvermeidbar in hohen Anteilen enthaltenen Lösemittel gewollt zugesetzt werden, um die Viskosität der Druckfarb Zubereitung einzustellen. Von den Lösemitteln unterscheiden sich die Verdünnungsmittel durch das Molekulargewicht. Während die Lösemittel ein Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 150 haben, liegen die Molekulargewichte der Verdünnungsmittel über 180, typischerweise um 200. Besonders vorteilhaft sind Verdünnungsmittel, die

Reaktivverdünner sind. Bei diesen handelt es sich um ebenfalls an der kationischen Polymerisation teilnehmende Bestandteile auf Basis eines niedrigviskosen Epoxyharzes. Spezielle Vertreter der erfindungsgemäßen einsetzbaren Verdünnungsmittel sind 1,2-Epoxydecan, ϵ -Caprolacton Triol, Vinylether, Glycidylether oder Alkylglycidylether.

Als besonders vorteilhaft, insbesondere für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren, hat sich herausgestellt, wenn die Viskosität der Druckfarbe bei 20 °C zwischen 3,0 und 100,0 Pa·s, bevorzugt zwischen 4,0 und 10,0 Pa·s, beträgt. Dieser Viskositätsbereich unterscheidet sich sehr deutlich von den sehr hohen Viskositätswerten der bisher im indirekten Hochdruck und im Buchdruck verwendeten pastösen Druckfarbenzubereitungen und es ist für den Fachmann überraschend, daß eine so erheblich dünnflüssigere Farbe für den indirekten Hochdruck und den Buchdruck geeignet ist. Die Viskosität ist eine der wichtigen Eigenschaften, welche die Übertragung und Verarbeitung der Druckfarbe in dem Farbwerk und dem Druckwerk einer Druckmaschine beeinflussen. Es ist daher überraschend, daß kationisch polymerisierende Druckfarben mit dem angegebenen Viskositätsbereich für den indirekten Hochdruck und den Buchdruck vorteilhaft sind.

Ein Vorteil der dünnflüssigen, niedrig- bis mittelviskosen erfindungsgemäßen Druckfarbe besteht darin, daß hierdurch ein relativer hoher Pigmentanteil zugemischt werden kann und dadurch eine intensive Färbung erreicht wird. Der Pigmentanteil liegt zwischen 0 und 50 %. Bei einem sehr geringen oder keinem Pigmentanteil wird eine solche Druckfarbe auch als Lack bezeichnet.

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung der Druckfarbe ist ihre Zügigkeit, die auch als "Tack" bezeichnet wird, sehr

viel niedriger als bei den bisher gebräuchlichen Druckfarben für den indirekten Hochdruck und den Buchdruck. Der Tack liegt bei 20 °C erfindungsgemäß zwischen 2 und 5, bevorzugt zwischen 3 und 4; bei den bisher gebräuchlichen Druckfarben liegt er zwischen 8 und 12. Der Tack der Druckfarbe wird durch den Typ und die Menge des Bindemittels bestimmt. Es ist für den Fachmann erstaunlich, daß in den erfindungsgemäßen Druckverfahren eine Farbe verarbeitbar ist, die nahezu keine Zügigkeit aufweist. Bisher hat man es für erforderlich gehalten, daß die Farbe eine hohe Zügigkeit haben muß, um eine ausreichende Übertragung von einer Farbwalze zur nächsten in der Größenordnung von etwa 50 % zu erreichen. Überraschenderweise hat sich im Rahmen der Erfindung herausgestellt, daß dies auch ohne hohe Zügigkeit der Farbe gewährleistet ist, selbst bei hohen Druckgeschwindigkeiten.

Die Druckfarbe nach der Erfindung läßt sich insbesondere vorteilhaft zum Bedrucken von Formkörpern nach dem Verfahren des indirekten Hochdrucks einsetzen. Sie ist aber auch in anderen Druckverfahren anwendbar, zum Beispiel im Buchdruck. Ein weiteres Beispiel ist das Bedrucken bahnenförmiger Bedruckstoffe, insbesondere von Kunststofffolien, im Verfahren des indirekten Hochdrucks. Nach dem Stand der Technik erfolgt dies mit infrarot trocknenden lösemittelhaltigen Druckfarben. Der Bedruckstoff wird anschließend gestanzt und durch Tiefziehen zu Formkörpern geformt. Mit UV-härtenden, radikalisch polymerisierenden Acrylatdruckfarben ist dieser Prozeß nicht möglich, da derartige Druckfarben nicht tiefziehfähig sind. Mit der erfindungsgemäßen Druckfarbe bedruckte Kunststoffe können dagegen tiefgezogen werden.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, daß die Reduzierung des Lösemittelanteils in dem Photoinitiatorpro-

dukt den weiteren Vorteil aufweist, daß auf diesem Wege eine Druckfarbe mit einem relativ höheren Photoinitiatorgehalt bei gleichzeitig relativ hoher Viskosität herstellbar ist. Der höhere Photoinitiatorgehalt ist günstig für eine schnelle Aushärtung und ermöglicht hohe Druckgeschwindigkeiten. Bei Photoinitiatoren mit handelsüblichen Lösemittelgehalten ist der einsetzbare Anteil des Photoinitiators dadurch beschränkt, daß die Farbe keine inakzeptabel niedrige Viskosität aufweisen und die Aushärtung der Farbe nicht beeinträchtigt werden darf.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer UV-härtenden, kationisch polymerisierenden Druckfarbe mit einem geringen Lösemittelanteil. Es umfaßt einen Verfahrensschritt, in dem die Menge der Komponente c) mittels einer Vakuumdestillationsapparatur durch Vakuumdestillation reduziert wird.

Es hat sich herausgestellt, daß mittels dieses Verfahrens, sofern es in geeigneter Weise schonend und langsam durchgeführt wird, die spontane Eigenpolymerisation oder Kristallisation des zu destillierenden Produkts, die zu einer Unbrauchbarkeit der Photoinitiatoren führt, vermieden werden kann. Nach bevorzugten Merkmalen wird vorgeschlagen, daß die Temperatur des Heizbades der Vakuumdestillationsapparatur zwischen 120 °C und 130 °C, bevorzugt ca. 125 °C beträgt. Das Vakuum der Vakuumdestillationsapparatur sollte zwischen 5 und 10 mbar, bevorzugt zwischen 7 und 8 mbar betragen. Die Vakuumdestillation sollte je nach Vorlagemenge über eine Zeitspanne von mehr als 8 Stunden, typischerweise von ca. 10 Stunden Dauer durchgeführt werden. Vorteilhaft ist ferner, wenn die Destillationsapparatur eine Vigreux-Kolonne bei einer Temperatur von 85 °C bis 101 °C zum Abdestillieren aufweist.

Die vorstehenden Werte gelten insbesondere für Photoinitiatorlösungen, die als Lösemittel Propylencarbonat, Gamma-Butyrolacton oder 1,3-hexandiol-2-Ethyl enthalten. Für andere Lösemittel lassen sich diese Werte entsprechend anpassen. Der Anteil an Propylencarbonat in einer Photoinitiatorlösung läßt sich mit diesem Verfahren beispielsweise von über 50 % auf unter 15 % reduzieren. Falls künftig Photoinitiatorprodukte mit einem Lösemittelgehalt von weniger als 50 % verfügbar sind, sind diese in der erfindungsgemäßen Druckfarbe verwendbar, wodurch sich der technische Aufwand zu Reduzierung des Lösemittelanteils vermindert oder sogar ganz entfallen kann. Im Idealfall enthält die Druckfarbe kein oder im wesentlichen kein (d.h. weniger als 5 % bezogen auf die Komponente b)) Lösemittel (Stabilisatoren, Komponente c)).

Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern die erfindungsgemäße Druckfarbe näher.

Beispiel 1:

Zusammensetzung einer gelben, UV-härtenden, kationisch polymerisierenden Druckfarbe für den Formkörperdruck

Komponente a):

Cyracure UVR 6128 (Union Carbide) 38 %
(cycloaliphatisches Adipat)
Cyracure UVR 6110 (Union Carbide) 31 %
(cycloaliphatisches Epoxid)

Komponente b):

Triarylsulfoniumhexafluorphosphat 7,5 %
Triarylsulfoniumhexafluorantimonat 1,3 %

Komponente c):

Propylencarbonat 4,2 % (als Bestandteil des Handelsprodukts der Komponente b), abgereichert von 100 %, bezogen auf die Komponente b), auf 48 %, entsprechend 4,2 %, bezogen auf das Gesamtgewicht)

Komponente d):

Irgalithgelb LBJW 9 %

Permanentgelb GR01 9 %

Dieser Formulierung können noch folgende Komponenten zugefügt werden:

Verdünnungsmittel, zum Beispiel Cyracure UVR 6216 (1,2-Epoxydecan, Union Carbide), Tone 0305 (ϵ -Caprolacton Triol), Rapicure CHVE-3 (Vinylether), Grilonit RV 1802 (Glycidylether) oder Rütapox Z (Alkylglycidylether), in einer Konzentration von 0 bis 30 %, bevorzugt 5 bis 15 %.

Wachse, zum Beispiel Shamrock S 394 N1 (PE-Wachs), Forbest PAM (Polyamidwachs) oder Shamrock SST-3 (PTF-Wachs), in einer Konzentration von 0 bis 5 %, bevorzugt 1 bis 3 %.

Verlaufsmittel, zum Beispiel Dow Corning PA57 (Poly-(Methylpolyether)siloxan), in einer Konzentration von 0 bis 2 %, bevorzugt 0,1 bis 1 %.

Netzmittel, zum Beispiel Solsperse-Typen (Aminoalkohol-derivate) oder Disperbyk 161, Konzentration 0,1 bis 3 %.

Beispiel 2:

Zusammensetzung einer gelben, UV-härtenden Druckfarbe für den indirekten Hochdruck

Komponente a):

Cyracure UVR 6128 36,5 %

Cyracure UVR 6110 29,5 %

Komponente b):

Triarylsulfoniumhexafluorphosphat 7,5 %

Triarylsulfoniumhexfluoraantimonat 1,3 %

Diaryliodoniumhexafluoroantimonat (UV 9310 c, Union Carbide) 1,0 %

Komponente c):

1,3-hexandiol-2-Ethyl 1 %

Propylencarbonat 4,2 %

Komponente d):

Irgalithgelb LBJW 9 %

Permanentgelb GR01 9 %

Komponente e):

Quantacure ITX oder Quantacure CPTX (radikalbildender Photoinitiator, Union Carbide) 1 %

oder 2-isopropylthioxanthon, 4-isopropylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon oder 2,4-Diethylthioxanthon.

Ansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von Bedruckstoffen mit einer UV-härtenden Druckfarbe in einer Druckmaschine, die nach dem Druckverfahren des indirekten Hochdrucks druckt,
bei welchem der Bedruckstoff mit einer kationisch polymerisierenden Druckfarbe bedruckt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Druckfarbe mittels eines Kurzfarbwerks dem Druckwerk der Druckmaschine zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem die Druckfarbe in dem Kurzfarbwerk von einer Rasterwalze übertragen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Bedruckstoff ein Formkörper mit einer bestimmten, räumlich ausgebildeten Gestalt ist.
5. Verfahren zum Bedrucken von Bedruckstoffen mit einer UV-härtenden Druckfarbe in einer Druckmaschine, die nach dem Druckverfahren des Buchdrucks druckt,
bei welchem der Bedruckstoff mit einer kationisch polymerisierenden Druckfarbe bedruckt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 5, bei welchem die zu bedruckende Oberfläche des Bedruckstoffs aus einem polymerisierten Kunststoff besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 5, bei welchem die zu bedruckende Oberfläche des Bedruckstoffs aus Papier oder Karton besteht.
8. UV-härtende, kationisch polymerisierende Druckfarbe zum Bedrucken von Bedruckstoffen, insbesondere von Formkörpern mit einer bestimmten, räumlich ausgebildeten Gestalt, deren zu bedruckende Oberfläche aus einem polymerisierten Kunststoff besteht, mittels einer Druckmaschine, die im Buchdruckverfahren oder nach dem Druckverfahren des indirekten Hochdrucks druckt, enthaltend folgende Komponenten:
 - a) 10 bis 80 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, eines oder mehrerer Epoxidharze als kationisch härtbare Bindemittel,
 - b) 0,5 bis 30 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, bevorzugt 2 bis 15 %, eines oder mehrerer Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation,
 - c) 0 bis 65 %, bezogen auf die Menge der Komponente b), Stabilisatoren, welche die Gebrauchsfähigkeit der Komponente b) verbessern, indem sie als Lösungsvermittler wirken,
 - d) 0 bis 50 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, Pigmente und/oder Farbstoffe.
9. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Komponente a) mindestens ein cycloaliphatisches Epoxid enthält.

10. Druckfarbe nach Anspruch 9, bei welcher das cycloaliphatische Epoxid ein Copolymer von Epoxiden und Hydroxyl-Komponenten wie Glykole, Polyole oder Vinyl-ether, insbesondere eines der folgenden ist: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexan carboxylat, Bis (3,4-epoxycyclohexylmethyl) adipat, Limonen monoepoxid, Limonen diepoxid, Diglycidyl Ester der Hexahydrophthalsäure, 1-vinyl 3,4-epoxycyclohexan, epoxidierter dicyclopentenyl Alkohol, eine Mischung aliphatischer Glycidylether oder ein Produkt auf Basis cycloaliphatischer Epoxide.
11. Druckfarbe nach Anspruch 10, bei welcher die Komponente a) eine Mischung aus einem cycloaliphatischen Diepoxid und einem Epoxy-Cycloadipat enthält.
12. Druckfarbe nach Anspruch 11, bei welcher das Verhältnis des cycloaliphatischen Diepoxids zu dem Epoxy-Cycloadipat zwischen 1:10 und 10:1, bevorzugt zwischen 1:3 und 3:1, beträgt.
13. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Komponente a) mindestens ein noncycloaliphatisches Epoxid enthält.
14. Druckfarbe nach Anspruch 13, bei welcher das noncycloaliphatische Epoxid eines der folgenden ist: Di- oder Triglycidyl ether von alkoxyliertem Bisphenol A, von 1,6-hexadiol, von glycerol, von neopentylglykol oder von trimethylolpropan, Diglycidyl ether von Bisphenol A, Alpha-olefin Epoxid, Novolac Epoxid, epoxidiertes Leinöl oder Sojaöl, epoxidiertes Polybutadien.

15. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Komponente b) ein Arylsulfoniumsalz, insbesondere ein Triarylsulfoniumsalz wie Triarylsulfoniumphosphat, Triarylsulfoniumantimonat oder Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, oder ein Diarylsulfoniumsalz enthält.
16. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Komponente b) ein Aryl-Jodoniumsalz, insbesondere Diaryliodoniumhexafluoro-Antimonat, bevorzugt Bisdodecylphenyliodoniumhexafluoro-Antimonat enthält.
17. Druckfarbe nach Anspruch 15, bei welcher die Komponente b) eine Mischung aus Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat und Triphenylsulfonium-hexafluoroantimonat enthält.
18. Druckfarbe nach Anspruch 17, bei welcher das Verhältnis des Triphenylsulfonium-hexafluorophosphats zu dem Triphenylsulfonium-hexafluoroantimonat zwischen 1:10 und 10:1 beträgt.
19. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Komponente c) die Gesamtmenge an Stabilisatoren, insbesondere Propylencarbonat, 1,3-hexandiol-2-Ethyl, Dihydrofuran oder Gamma-Butyrolacton umfaßt.
20. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Druckfarbe, bezogen auf die Menge der Komponente b), weniger als 40 %, bevorzugt weniger als 30 % von der Komponente c) enthält.
21. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Druckfarbe bis zu 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, einer Komponente e) enthält, die aus Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation besteht.

22. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Druckfarbe bis zu 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, einer Komponente e) enthält, die aus Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation mit zugehörigen radikalisch polymerisierenden Acrylatmonomeren oder Acrylatprepolymeren besteht.
23. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Druckfarbe als Komponente f) bis zu 30 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, bevorzugt 5 bis 15 % Verdünnungsmittel enthält.
24. Druckfarbe nach Anspruch 23, bei welcher das Verdünnungsmittel ein Reaktivverdünner ist, der an der kationischen Polymerisation teilnimmt.
25. Druckfarbe nach Anspruch 23, bei welcher das Verdünnungsmittel 1,2-Epoxydecan, ϵ -Caprolacton Triol, Vinylother, Glycidylether oder Alkylglycidylether ist.
26. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Druckfarbe als Komponente g) bis zu 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, bevorzugt 1 bis 3 % eines Wachses enthält.
27. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Druckfarbe als Komponente h) bis zu 2 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, bevorzugt 0,1 bis 1 % eines Verlaufsmittels enthält.
28. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Druckfarbe als Komponente i) bis zu 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, bevorzugt 0,1 bis 3 % eines Netzmittels enthält.

29. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Druckfarbe als Komponente j) bis zu 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, Additive aus der Gruppe der Slipadditive, Entschäumer, Entlüfter oder Dispergiermittel enthält.
30. Druckfarbe nach Anspruch 8, bei welcher die Viskosität der Druckfarbe bei 20 °C zwischen 3,0 und 100 Pa·s, bevorzugt zwischen 4,0 und 10,0 Pa·s, beträgt.
31. Druckfarbe nach Anspruch 5, bei welcher der Tack der Druckfarbe bei 20 °C zwischen 2 und 5, bevorzugt zwischen 3 und 4, beträgt.
32. Verfahren zur Herstellung einer Druckfarbe nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 31 durch Mischen der Komponenten, welches einen Verfahrensschritt einschließt, in dem die Menge der Komponente c) mittels einer Vakuumdestillationsapparatur durch Vakuumdestillation reduziert wird.
33. Verfahren nach Anspruch 32, bei welchem die Temperatur des Heizbades der Vakuumdestillationsapparatur zwischen 120 °C und 130 °C, bevorzugt ca. 125 °C beträgt.
34. Verfahren nach Anspruch 32, bei welchem das Vakuum in der Vakuumdestillationsapparatur 5 bis 10 mbar, bevorzugt 7 bis 8 mbar, beträgt.
35. Verfahren nach Anspruch 32, bei welchem die Vakuumdestillation so langsam und schonend durchgeführt wird, daß es nicht zu einer Polymerisation oder Kristallisation der Vorlage kommt.

36. Verfahren nach Anspruch 32, bei welchem in der Destillationsapparatur eine Vigreux-Kolonne bei einer Temperatur von 85 °C bis 101 °C zum Abdestillieren verwendet wird.
37. Verwendung einer Druckfarbe nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 31 in einem Druckverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE95/01872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6 : C 09 D 11/10, B 41 M 1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6 : C 09 D, B 41 M, C 08 G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A 0 614 953 (ZELLER & GMELIN GMBH & CO.) 14 September 1994 (14.09.94), claims; Examples; Page 4, lines 5-14.	1,4, 5-10, 15,17, 23-29, 37
X	DE, A, 2 731 396 (GENERAL ELECTRIC CO.) 19 January 1978 (19.01.78), claims; Examples; Page 9, Paragraph 3.	1,4, 5-10, 15, 23-29, 37
X	EP, A, 0 011 918 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 11 June 1980 (11.06.1980), claims; Examples; Page 15, line 30 - Page 16, line 1	1,4, 5-10, 15,17, 23-29, 37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 1996 (19.04.96)

Date of mailing of the international search report

15 May 1996 (15.05.96)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/DE 95/01872

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p> DATABASE WPIL, No. 88-101 757, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & JP,A,63 051 472 (NIPPON KAYAKU KK), Abstract. ----- </p>	<p> 1, 4, 5-10 15, 17, 23-29, 37 </p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 95/01872

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C 09 D 11/10, B 41 M 1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK⁶

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

C 09 D, B 41 M, C 08 G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A, 0 614 953 (ZELLER & GMELIN GMBH & CO.) 14 September 1994 (14.09.94), Ansprüche; Beispiele; Seite 4, Zeilen 5-14. --	1, 4, 5-10, 15, 17, 23-29, 37
X	DE, A, 2 731 396 (GENERAL ELECTRIC CO.) 19 Januar 1978 (19.01.78), Ansprüche; Beispiele; Seite 9, 3. Absatz. --	1, 4, 5-10, 15, 23-29, 37
X	EP, A, 0 011 918 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 11 Juni 1980 (11.06.1980), Ansprüche; Beispiele; Seite 15, Zeile 30 - Seite 16, Zeile 1.	1, 4, 5-10, 15, 17, 23-29, 37

☒ Weitere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19 April 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

15. 05. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

PAMMINGER e.h.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/DE 95/01872

Internationales Aktenzeichen

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	--- DATABASE WPIL, Nr. 88-101 757, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & JP.A.63 051 472 (NIPPON KAYAKU KK), abstract. ----	1,4, 5-10, 15,17, 23-29, 37